

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03294821 A**

(43) Date of publication of application: **26.12.91**

(51) Int. Cl

G02F 1/133

(21) Application number: **02096468**

(22) Date of filing: **13.04.90**

(71) Applicant: **NIPPON OIL CO LTD RICOH CO LTD**

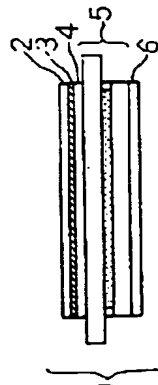
(72) Inventor: **IIDA SHIGEKI
TOYOOKA TAKEHIRO
ITO HIROYUKI
TAKIGUCHI YASUYUKI
KANEMOTO AKIHIKO
IIMURA HARUO**

**(54) COMPENSATING PLATE FOR LIQUID CRYSTAL
DISPLAY ELEMENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a black and white display of high quality which has less unequal colors by constituting the above compensating plate in such a manner that the molecules constituting the specific film consisting of a liquid crystalline high polymer constitute a spiral structure having a spiral axis in the direction perpendicular to a substrate.

CONSTITUTION: This liquid crystal display device is constituted of an upper polarizing plate 2, a high-polymer liquid crystal layer (compensating layer) 3, substrate glass 4, a liquid crystal cell 5, and a lower polarizing plate 6. The compensating plate 3 for the liquid crystal displaying element is constituted of the film consisting of the liquid crystalline high polymer which is formed on an oriented film, is twisted nematic-oriented in a liquid crystal state and attains a glassy state at the liquid crystal transition point or below. The molecules constituting this film constitute the spiral structure having the spiral axis in the direction perpendicular to the substrate. The twist angle is in a 180° to 300° range and the product $\Delta n \cdot d$ of the double refractions (Δn) and thickness (d) of the film 3 consisting of the liquid crystalline high polymer is in a 0.5 μm to 2.0 μm range; in addition, the fluctuating width of $\Delta n \cdot d$ is in a $\pm 2\%$ range. The black and white display of high quality having less unequal colors is obtd. in this way.



COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

訂正有り
⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-294821

⑬ Int.Cl.³

G 02 F 1/133

識別記号

5 0 0

庁内整理番号

8806-2K

⑭ 公開 平成3年(1991)12月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 液晶表示素子用補償板

⑯ 特 願 平2-96468

⑰ 出 願 平2(1990)4月13日

⑱ 発 明 者 飯 田 重 樹 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央
技術研究所内
⑱ 発 明 者 豊 岡 武 裕 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央
技術研究所内
⑱ 発 明 者 伊 藤 宏 之 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央
技術研究所内
⑱ 発 明 者 滝 口 康 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
⑲ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 斉藤 武彦 外2名

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示素子用補償板

2. 特許請求の範囲

透光性基板と該基板上に形成された配向膜と、
該配向膜上に形成された、液晶状態でねじれネマ
チック配向し、液晶転移点以下ではガラス状態と
なる液晶性高分子より成る膜から構成される液晶
表示素子用補償板であり、該液晶性高分子より成
る膜を構成する分子が基板と垂直方向にらせん軸
を有するらせん構造をなし、そのねじれ角が18
0度から300度の範囲にあり、該液晶性高分子
より成る膜の複屈折(Δn)と膜厚(d)の積 $\Delta n \cdot d$ が0.5 μm から2.0 μm の範囲にあり、か
つ $\Delta n \cdot d$ の変動幅が $\pm 2\%$ の範囲にあることを
特徴とする液晶表示素子用補償板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液晶表示素子用補償板に関し、さらに
スーパーツイステッドネマチック(以下STNと
略す)液晶表示素子用色補償板に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

液晶ディスプレイは低電圧駆動、軽量、低コス
トなどの特徴の故に、ディスプレイ分野において
大きな地位を占めている。なかでもSTN液晶デ
ィスプレイはマルチプレックス駆動ドットマトリ
クス方式で大画面表示が可能で、従来のツイステ
ッドネマチック(TN)型液晶ディスプレイに比
べてコントラストが高くまた視野角が広いなどの
特徴があるため、パーソナルコンピューター、ワ
ードプロセッサ、各種データターミナルなど大
画面表示を必要とする液晶ディスプレイの分野で
広く用いられている。しかしながらSTN方式は、
複屈折効果により表示を行うため、黄色や青の着
色が避けられなかった。この着色モードによる表
示は使用する画から好まれないばかりでなく、カ
ラー化に対応できないという重大な欠点を有する。
色モードを白黒モードに変換するために、本来

の表示用STN液晶セルの上に、同じセルギャップでねじれ角を逆にしたもう一層の補償用液晶セルを配置することによって補償するいわゆる2層セル方式が実用化されている。この方式を用いることによって確かに白黒表示が可能になるが、一方比較的視野角が狭くまた斜めから色つきが見られ、さらに補償用セルの製造が困難で多量に不良が多く、製造コストが非常に高いものになるという重大な問題点があり、さらに液晶セルが重く、厚くなるという欠点がある。この2層セル方式の欠点を解消するために、補償用セルを同等の光学的性能を有する一枚のフィルムで置き換えることにより、白黒表示を実現させるという提案がなされている(特開昭63-149624)。原理的には、表示用セルと同じ複屈折特性を有しかつ厚さが等しく、ピッチが同じで逆のねじれ構造を有する均一なフィルムを製造できれば、そのフィルムを表示用セルに積層することによって白黒表示が実現できる。しかしながら実際にはこのようなフィルムの製造はきわめて困難で、事実、上記引用

特許にもフィルムの構造および製造法についての記載、実施例はまったくなく、この原理の具体化の困難さを実証している。この困難さを避けるための便宜的な方法として、表示用セルに合わせて複屈折特性のみを調節したポリカーボネート延伸フィルムなどの補償用フィルムの実現化が検討されている。しかしながらこれらのフィルムの補償効果は不十分であり、電圧無印化時の色が青みがかつた白の疑似白黒表示が得られるにすぎず、コントラストも2層方式に比べるとかなり低い。以上のようにフィルムを用いてSTN液晶ディスプレイの完全な白黒化を実現した例はない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、STN液晶ディスプレイ色補償フィルムに関する上記困難を克服するために、均一なモノドメイン構造を有するねじれネマチック配向の固定化された高分子液晶に着目し、鋭意検討を重ねた結果、ついに本発明に到達した。本発明は、液晶表示素子用補償板、特に配向固定化された液晶性高分子より成る膜を有する下記の構成

をもつSTN液晶ディスプレイ用補償板に関する。

すなわち、本発明は、透光性基板と該基板上に形成された配向膜と、該配向膜上に形成された、液晶状態でねじれネマチック配向し、液晶転移点以下ではガラス状態となる液晶性高分子より成る膜から構成される液晶表示素子用補償板であり、該液晶性高分子より成る膜を構成する分子が基板と垂直方向にらせん軸を有するらせん構造をなし、そのねじれ角が180度から300度の範囲にあり、該液晶性高分子より成る膜の複屈折(Δn)と膜厚(d)の積 $\Delta n \cdot d$ が0.5 μm から2.0 μm の範囲にあり、かつ $\Delta n \cdot d$ の変動幅が $\pm 2\%$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示素子用補償板に関する。

以下に本発明について詳しく説明する。

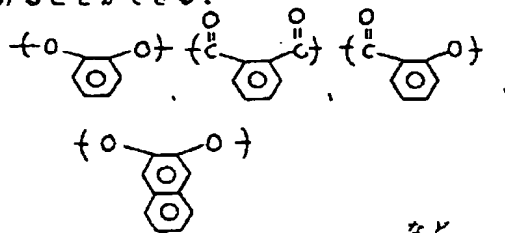
本発明の補償板は、透光性基板に形成された配向膜上に、均一でモノドメインなネマチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子に、所定量の光学活性化合物を加えた組成物、または均一でモノドメインなねじれネ

マチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる高分子液晶を、塗布、乾燥熱処理し、均一でモノドメインなねじれネマチック構造を形成させたのち冷却することによって、液晶状態における配向を損なうことなく固定化して製造されるものである。

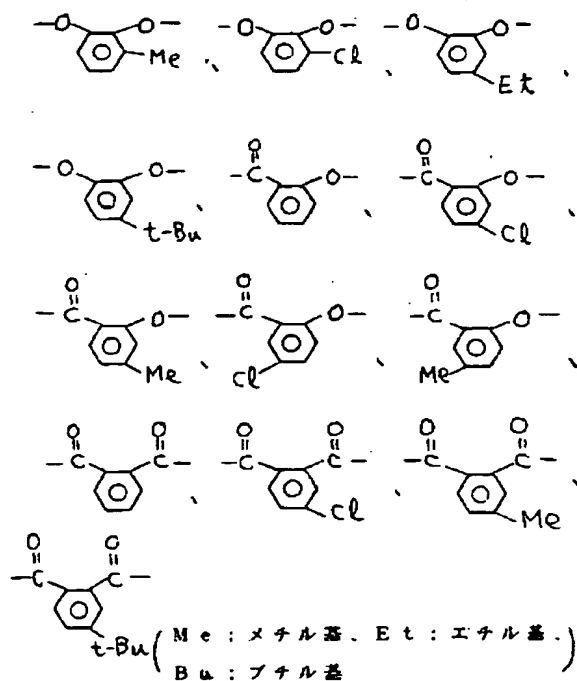
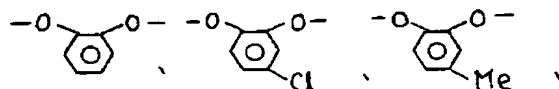
まず前者のネマチック液晶性高分子と光学活性化合物よりなる組成物を用いる補償板について説明すると、ベースとなる均一でモノドメインなネマチック配向性を示し、かつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子は、以下のような性質を有することが必須である。ネマチック配向の安定した固定化を行うためには、液晶の相系列でみた場合、ネマチック相より低温部に結晶相を持たないことが重要である。これらの相が存在する場合固定化のために冷却するとき必然的にこれらの相を通過することになり、結果的に一度得られたネマチック配向が破壊されてしまい、透明性、補償効果共に不満足なものになってしまう。したがって本発明の補償板を作製するためには、ネマ

チック相より低温部にガラス相を有する高分子液晶を用いることが必須である。これらのポリマーに光学活性化合物を加えることにより、液晶状態ではねじれネマチック配向をし、液晶転移点以下ではガラス相をとるために、ねじれネマチック構造を容易に固定化できる。用いられるポリマーの種類としては、液晶状態でネマチック配向し、液晶転移点以下ではガラス状態となるものはすべて使用でき、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、透明性、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族などを構成

成分として含むポリマーもまた使用することができる。本発明で言うオルソ置換芳香族単位とは、主鎖をなす結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味する。具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位およびこれらの基のベンゼン環に置換基を有するものなどをあげることができる。



(Xは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基を示す。またkは0～2である。) これらのなかでも特に好ましい例として次のようなものを例示することができる。

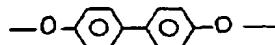
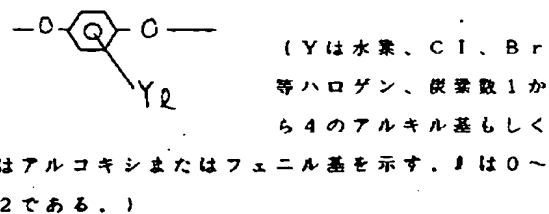


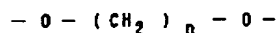
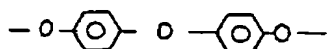
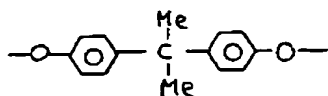
本発明で用いられるポリエステルとしては、

(a) ジオール類より誘導される構造単位(以下、ジオール成分という)およびジカルボン酸類

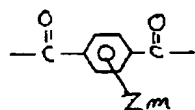
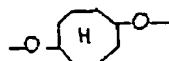
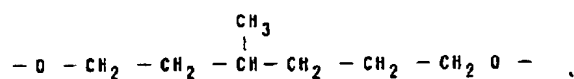
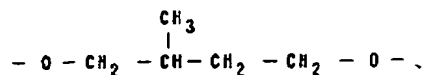
より誘導される構造単位(以下、ジカルボン酸成分という)および/または(b)一つの単位中にカルボン酸と水酸基を同時に含むオキシカルボン酸類より誘導される構造単位(以下、オキシカルボン酸成分という)を構成成分として含み、好ましくはさらに前記オルソ置換芳香族単位を含むポリマーが例示できる。

これらのうち、ジオール成分としては次のような芳香族および脂肪族のジオールを挙げることができる。



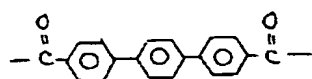
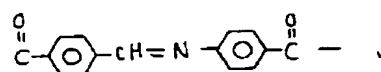
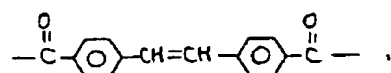
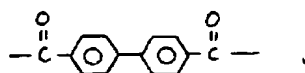


(nは2から12の整数を表わす)

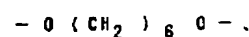
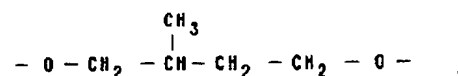
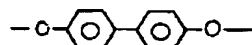
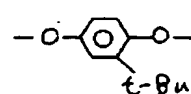
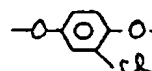
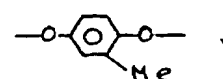


(Zは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくは

アルコキシ基またはフェニル基を示す、mは0～2である。)

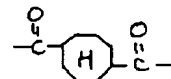
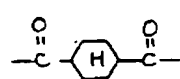
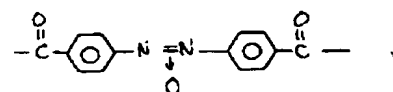
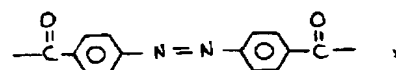


なかでも

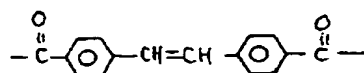
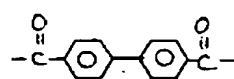
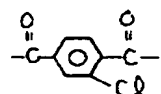
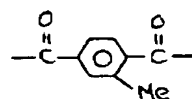
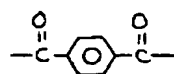


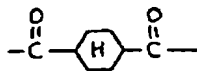
などが好ましく用いられる。

またジカルボン酸成分としては次のようなものを例示することができる。



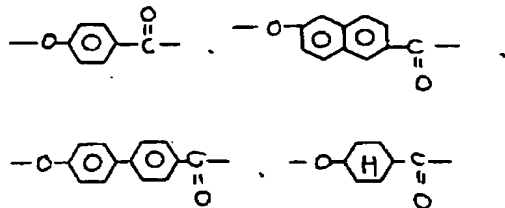
なかでも、





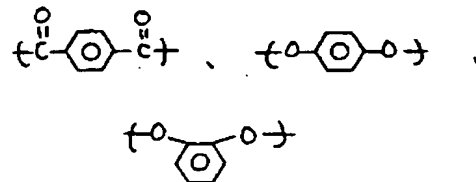
などが好ましい。

オキシカルボン酸成分としては、具体的には次のような単位を例示することができる。

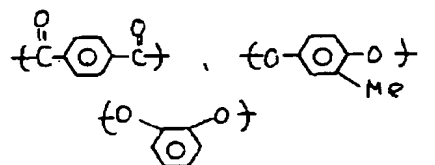


ジカルボン酸とジオールのモル比は、一般のポリエステルと同様、大略1:1である(オキシカルボン酸を用いている場合は、カルボン酸基と水酸基の割合)。またポリエステル中に占めるオルソ置換芳香族単位の割合は通常5モル%から40モル%の範囲が好ましく、さらに好ましくは10モル%から30モル%の範囲である。5モル%よ

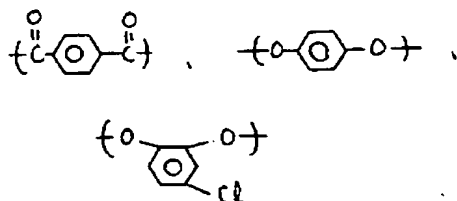
り少ない場合は、ネマチック相の下に結晶相が現れる傾向があり好ましくない。また40モル%より多い場合は、ポリマーが液晶性を示さなくなる傾向があり好ましくない。代表的なポリエステルとしては次のようなポリマーを例示することができる。



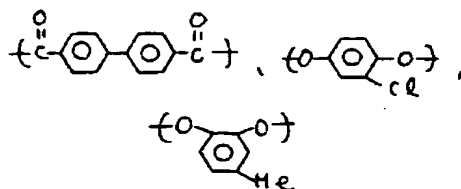
の構造単位から構成されるポリマー。



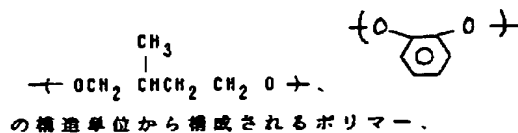
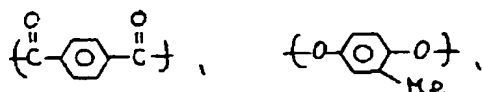
の構造単位から構成されるポリマー。



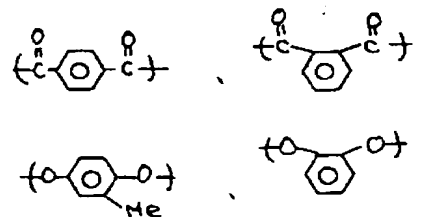
の構造単位から構成されるポリマー。



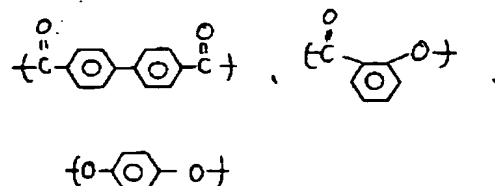
の構造単位から構成されるポリマー。



の構造単位から構成されるポリマー。

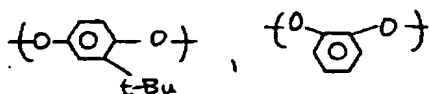


の構造単位から構成されるポリマー。



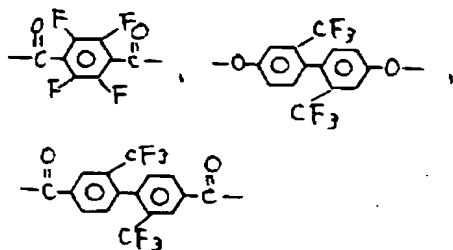
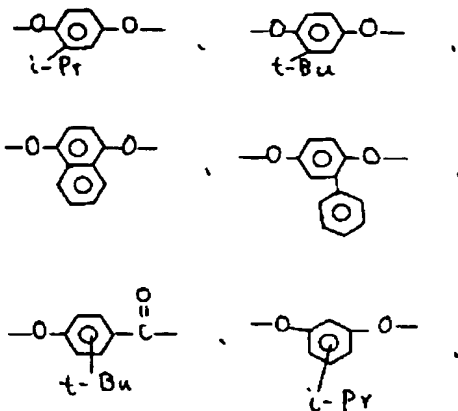
の構造単位から構成されるポリマー。



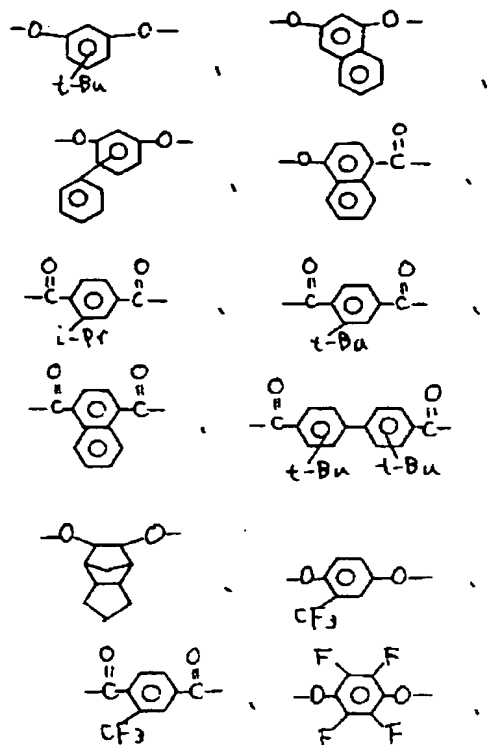


の構造単位から構成されるポリマー。

オルソ置換芳香族単位に変えて次に示すようなかさ高い置換基を含む芳香族単位、あるいはフッ素または含フッ素置換基を含む芳香族単位を構成成分とするポリマーもまた好ましく用いられる。



これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40(重量比))混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が通常0.05から3.0、が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題点が生じる。またこれらポリエステルガラス転移点も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影

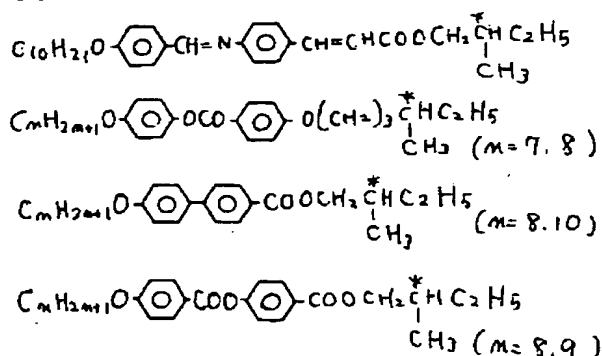


響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用すると考えれば、ガラス転移点が30℃以上であることが望ましく、特に50℃以上であることが望ましい。ガラス転移点が30℃より低い場合、室温付近で使用すると一度固定化した液晶構造が変化する場合があります、液晶構造に由来する機能が低下する場合があります好ましくない。

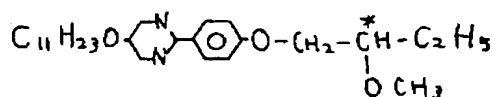
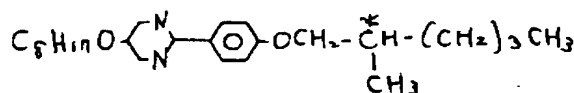
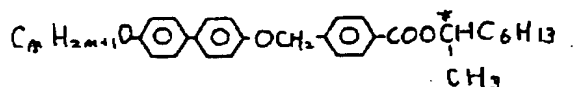
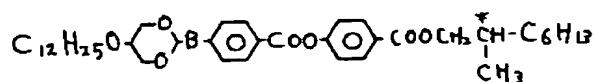
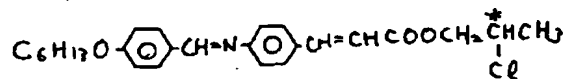
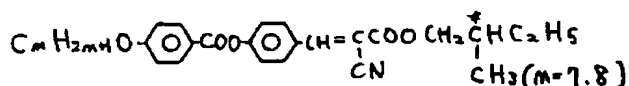
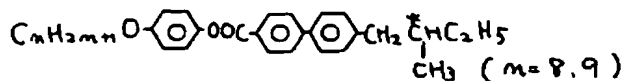
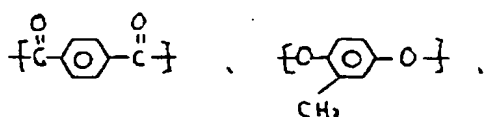
これらポリマーの合成法は特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば熔融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成される。熔融重合法で合成する場合、例えば対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を、高温、高真空下で重合させることによって製造でき、分子量は重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコントロールによって容易に行える。重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもある。また溶液重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、

ビリジンの酸受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

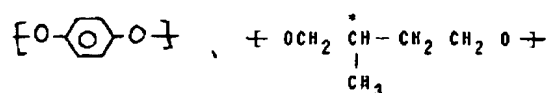
これらネマチック液晶性ポリマーにねじれを与えるために混合される光学活性化合物について説明すると、代表的な例としてまず光学活性な低分子化合物をあげることができる。光学活性を有する化合物であればいずれも本発明に使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から光学活性な液晶性化合物であることが望ましい。具体的には次のような化合物を例示することができる。



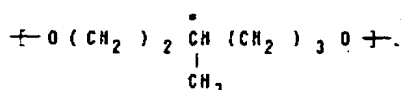
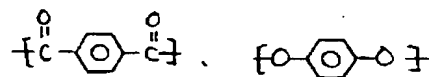
本発明で用いられる光学活性化合物として、次に光学活性な高分子化合物をあげることができる。分子内に光学活性な基を有する高分子化合物であればいずれも使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から液晶性を示す高分子化合物であることが望ましい。例として光学活性な基を有する液晶性のポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、あるいはポリペプチド、セルロースなどをあげることができる。なかでもベースとなるネマチック液晶性ポリマーとの相溶性から、芳香族主体の光学活性なポリエステルが最も好ましい。具体的には次のようなポリマーを例示することができる。



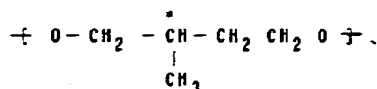
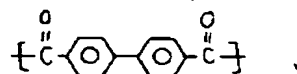
コレステロール誘導体、など。



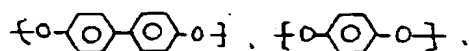
の構造体から構成されるポリマー。

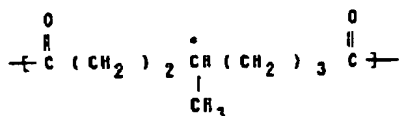


の構造単位から構成されるポリマー。

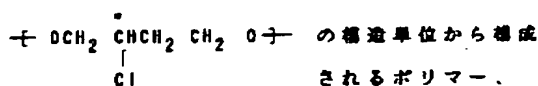
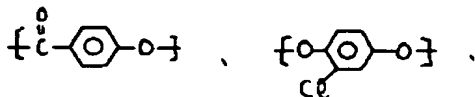


$\text{[O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O}]_n$ ($n=2\sim 12$) の構造単位から構成されるポリマー。

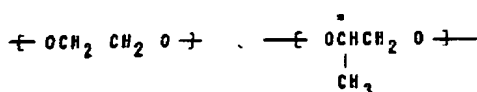
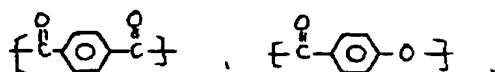




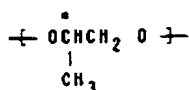
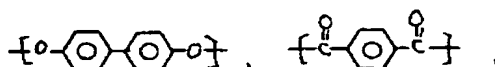
の構造単位から構成されるポリマー、



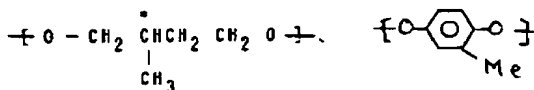
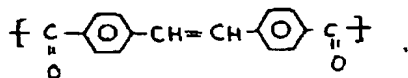
の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、



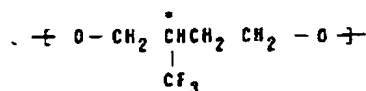
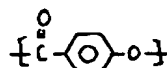
の構造単位から構成されるポリマー、



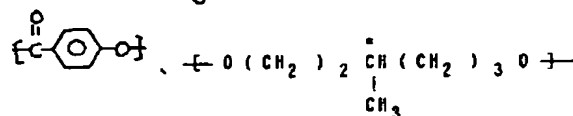
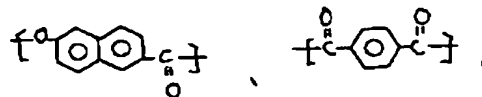
の構造単位から構成されるポリマー、

これらのポリマー中に占める光学活性な基の割合は、通常0.5モル%~80モル%であり、好ましくは5モル%~60モル%が望ましい。

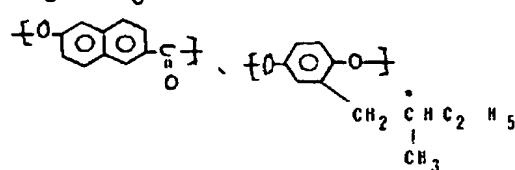
これらのポリマーの分子量は、たとえばフェノール/テトラクロロエタン中、30℃で測定した



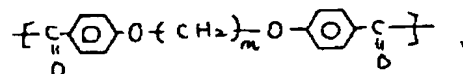
の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、



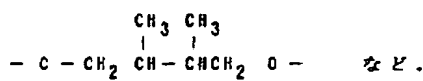
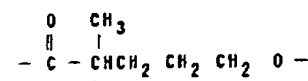
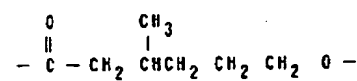
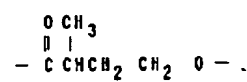
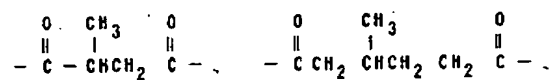
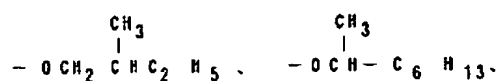
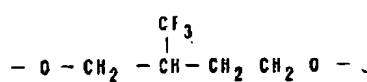
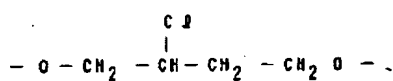
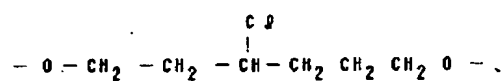
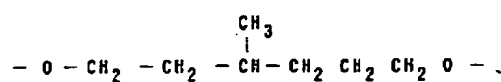
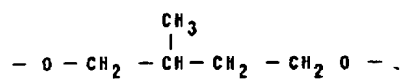
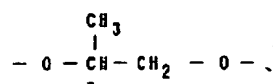
対数粘度が0.05から5.0の範囲が好ましい。対数粘度が5.0より大きい場合は粘性が高すぎて結果的に配向性の低下を招くので好ましくなく、また0.05より小さい場合は組成のコントロールが難しくなり好ましくない。

本発明で用いる液晶状態でねじれネマチック配向をし、液晶転移点以下の温度でガラス状態となる液晶性高分子組成物の調製は、ネマチック液晶性ポリエステルと光学活性化合物を所定の割合で、固体混合、溶液混合あるいはメルト混合などの方法によって行える。180度~300度のねじれ角を与えるに必要な組成物中に占める光学活性化合物の割合は、光学活性化合物中の光学活性な基の比率、あるいはその光学活性化合物のネマチック液晶にねじれを与えるときのねじれ力によって異なるが、一般的には0.1から50wt%の範囲が好ましく、特に0.5から30wt%の範囲が好ましい。0.1wt%より少ない場合はネマチック液晶に180度以上のねじれ角を与えることができず、また50wt%より多い場合はねじれ角が300度

より大きくなってしまい、また配向性に悪影響をおよぼす。

本発明の目的はまた、他の光学活性化合物を用いることなく自分で均一でモノドメインなねじれネマチック配向をし、かつその配向状態を容易に固定化できる高分子液晶を用いることによって達成できる。これらのポリマーは主鎖中に光学活性基を有し自身が光学活性であることが必須であり、具体的には光学活性なポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を組成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族などを組成成分として含む

ポリマーもまた採用することができる。これらの光学活性なポリエステルは、今まで説明してきたネマチック液晶性ポリエステルに、さらに光学活性なジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸を用いて次に示すような光学活性基を導入することにより得られる。(式中、*印は光学活性部位を示す)



180度から300度のねじれ角を与えるのに必要な光学活性な基のポリマー中に占める割合は、0.1から20モル%の範囲が好ましく、特に0.5から10モル%の範囲が好ましい。光学活性な基の割合が0.1%より少ない場合は本発明に必要ない80度以上のねじれ角が得られず、また20モル%より多い場合はねじれ力が強すぎて300度より大きいねじれ角となってしまう、ねじれ角の低下を来し好ましくない。これらのポリマーの分子量は、各溶解液中たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40)混合溶液中、30℃で測定した対位粘度が0.05から3.0が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対位粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘度が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加などの問題が生じる。またこれらポリエステルのガラス転移点

も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用すると思えば、ガラス転移点が30℃以上であることが望ましく、特に50℃以上であることが望ましい。ガラス転移点が30℃より低い場合、室温付近で使用するると一度固定化した液晶構造が変化する場合があり、液晶構造に由来する機能が低下してしまい好ましくない。

これらのポリマーは前述した溶融重合法、あるいは酸クロライド法を用いることによって行うことができる。

本発明の液晶表示素子用補償板は、透光性基板と透光性基板上に形成された配向膜と、配向膜上に形成された液晶性高分子膜の三層構造よりなり、しかも該液晶性高分子よりなる膜を構成する分子が基板と垂直方向にらせん軸を有するらせん構造をなし、そのねじれ角が180°～300度、好ましくは190°～280度、さらに好ましくは200°～260度の範囲にあり、該液晶性高分子よりなる膜のねじれ(Δh)と膜厚(d)の積Δ

$n \cdot d$ が0.5～2.0 μm、好ましくは0.6～1.5 μmさらに好ましくは0.7～1.2 μmの範囲にあり、かつΔn・dの変動幅が±2%、好ましくは±1.5%、さらに好ましくは±1.0%であるものである。用いられる透光性基板の種類としては、ガラス、透光性プラスチックフィルム、プラスチックシートなどを例示することができる。ガラスとしては、ソーダガラス、シリカコートソーダガラス、ホウケイ酸ガラスなどが用いられる。またプラスチック基板については光学的に等方性であることが好ましく、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、アモルファスポリオレフィンあるいはエポキシ樹脂などを用いることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、アモルファスポリオレフィンなどが好ましく用いられる。また配向膜としてはラビング処理したポリイミドフィルムが好適に用いられるが、二酸化珪素の斜め蒸着膜、ポリビニルアルコ

ールのラビング処理膜など当該分野で公知の配向膜ももちろん用いることができる。

この透光性基板上に形成された配向膜上に補償効果を有する高分子液晶層を形成して本発明の補償板が製造される。ネマチック液晶性ポリマーと光学活性化合物よりなる組成物を用いる場合には、溶液混合の場合を例にとると、まず両成分を所定の割合で溶媒に溶解し、所定濃度の溶液を調製する。また液晶性高分子組成物の代わりに自身でねじれネマチック配向性を示す光学活性ポリマーを用いる場合は、単独で所定の溶媒に所定濃度で溶解して溶液を調製する。この際の溶媒はポリマーの種類によって異なるが、通常はクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらとフェノールとの混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを用いることができる。溶液の濃度はポリマーの粘性によって大きく異なるが、通常は5から

50%の範囲で使用され、好ましくは10から30%の範囲である。この溶液を次に配向処理した透光性ガラス板上、プラスチック板上あるいはプラスチックフィルム上に塗布する。配向処理の方法は特に制限されるものではないが、液晶分子を界面と平行に配向させるものであればよく、例えば基板上にポリイミドを塗布し、ラビング処理したポリイミドラビング処理ガラスあるいはフィルムなどが好適に用いられる。塗布の方法としては、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法などを採用できる。塗布後溶液を乾燥により除去し、所定温度で所定時間熱処理してモノドメインなねじれネマチック配向を完成させる。界面効果による配向を助ける意味でポリマーの粘性は低いほうが良く、したがって温度は高いほうが好ましいが、あまり温度が高いとコストの増大と作業性の悪化を招き好ましくない。またポリマーの種類によっては、ネマチック相より高温域に等方相を有するので、この温度域で熱処理しても配向はられない。以上のようにその

ポリマーの性にしたがって、ガラス転移点以上で等方相への転移点以下の温度で熱処理することが好ましく、一般的には50℃から300℃の範囲が好適で、特に100℃から250℃の範囲が好適である。配向膜上で液晶状態において十分な配向を得るために必要な時間は、ポリマーの組成、分子量によって異なり一概にはいえないが、10秒から100分の範囲が好ましく、特に30秒から30分の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となり、また100分より長い場合は得られる補償板の透明性が低下することがある。またポリマーを溶融状態で、配向処理した基板上に塗布したのち熱処理をすることによっても、同様の配向状態を得ることができる。本発明の液晶性高分子を用いてこれらの処理を行うことによって、まず液晶状態で配向膜上にわたって均一なねじれネマチック配向を得ることができる。こうして得られた配向状態を、次に該液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却することによって、配向を全く損なわずに固定化できる。一

般的に液晶相より低温部に結晶相を持っているポリマーを用いた場合、液晶状態における配向は冷却することによって壊れてしまう。本発明の方法によれば液晶相の下にガラス相を有するポリマー系を使用するためにそのような現象が生ずることなく、完全にねじれネマチック配向を固定化することができる。

冷却速度は特に制限はなく、加熱雰囲気中からガラス転移点以下の雰囲気中に出すだけで固定化される。また生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却を行っても良い。固定化後の膜厚は0.1 μm から100 μm までの範囲が好ましく、特に0.5 μm から50 μm までの範囲が好ましい。補償層の Δn は用いる高分子液晶の種類によって決まるので、 $\Delta n \cdot d$ の値を0.5 μm から2.0 μm に制御するためには、用いる高分子液晶の種類の選択と共に、膜厚 d の選択が重要である。膜厚が0.1 μm より小さいと、必要なねじれ角および $\Delta n \cdot d$ が得られず、100 μm を超えるとやはり必要なねじれ角および $\Delta n \cdot d$ が得ら

れず、配向の効果も弱くなり、均一な配向が得られにくくなる。

これらの塗布、乾燥、熱処理および冷却法をとることにより、膜厚の値の変動幅が、 $\pm 2\%$ の範囲にある補償層を有する補償板を製造できる。本発明の特徴は、上記のようにフィルムの片面のみを配向膜と接触させて配向制御し、他の面はフリーの状態、例えば空気相と接触させた状態で高度な配向制御とその固定化ができることである。一般に液晶の配向制御は両界面を配向膜と接触させて行うのが普通であり、片面が空気相のときは空気界面の分子配向は様でなくその影響により、膜厚方向の全領域における均一な配向は得られない。本発明の場合、片面のみの制御によりモノドメインのねじれネマチック配向ができ、さらにそれを固定化できるという大きな特徴を有する。

本発明の補償板が十分な補償効果を発揮し、品質の高い白黒表示を得るためには、高分子液晶の膜より成る層（補償層）の光学パラメータの厳密な制御が重要であり、補償層を構成する分子が基

板と垂直方向にらせん軸を有するらせん構造をなし、そのねじれ角が180度から300度の範囲にあり、該液晶性高分子より成る膜の複屈折 Δn と膜厚 d の積 $\Delta n \cdot d$ が0.5 μm から2.0 μm の範囲にあり、かつ $\Delta n \cdot d$ の値の変動幅が $\pm 2\%$ の範囲にあることが必要である。

ねじれ角および $\Delta n \cdot d$ の値がこの範囲にないときは、目的とする色補償効果が不十分で満足できる白黒表示が得られない。また $\Delta n \cdot d$ の値の変動幅が $\pm 2\%$ の範囲より大きいときは、表示にむらが目立って見苦しく、低品位の白黒表示しか得られない。

補償層を構成する分子が基板と垂直方向にらせん軸を有するらせん構造をとり、かつ必要なねじれ角および $\Delta n \cdot d$ をもつためには、上記した基板に平行に分子を配向させる能力を持つ配向膜上で、前述した量の光学活性化合物をベースの高分子液晶のブレンドした組成物、または前述した比率の光学活性基を分子内に有する高分子液晶を、上記した方法により配向、固定化し所定の膜厚と

すればよい。

このようにして られた補償板は、そのまま使用しても良いし、表面保護のために透明プラスチックの保護層を設けてもよい。また偏光板などの他の光学素子と組み合わせた形で使用してもよい。

以上のように本発明の製造方法によって製造された表示素子用補償板、特にSTN液晶ディスプレイ用色補償板は、1枚の補償板で完全な白黒表示を可能にするばかりでなく、液晶ディスプレイの薄型化、軽量化に寄与し、きわめて工業的な価値の大きなものである。

(実施例)

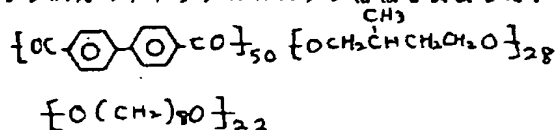
以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

(1) ポリマーの組成の決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製JNM-GX400) で測定し決定した。

で1時間重合を行った。つぎに得られたポリマーをテトラクロロエタンに溶解し、メタノールで再沈殿を行って、表1に示す性状を有する精製ポリマー10.5gを得た。

このポリエステルと次式に示す光学活性なポリエステルを重量比で95:5の割合で含む濃度15wt%のテトラクロロエタン溶液を調製した。



$$[\alpha]_D^{25} = 0.15$$

(〔〕外の数字はモル組成比を示す。)

この溶液を用いて、15mm×23mmの大きさで厚さが1.1mmのガラス上に、ラビング処理したポリイミド層を有するガラス基板に、スクリーン印刷法によりポリマー溶液を塗布したのち乾燥し、200℃×20分熱処理後冷却して、厚さ3.6μmで膜厚の変動幅±1%の補償層を有するねじれネマチック構造を固定化した補償板を作製した。この補償板のねじれ角は-230°、 $\Delta n \cdot d$ は

(2) 対数粘度の測定

ウペローデ型粘度計を用い、フェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶液中、30℃で測定した。

(3) 液晶相系列の決定

DSC (DuPont 990 Thermal Analyzer) 測定および光学顕微鏡 (オリンパス光学機器BH2偏光顕微鏡) 観察により決定した。

(4) ねじれ角および $\Delta n \cdot d$ の決定

ねじれ角は偏光解析法により、また $\Delta n \cdot d$ はエリアソメーターにより測定したデータを解析処理して決定した。

実施例1

テレフタル酸60mmol、メチルヒドロキノンジアセテート30mmol、カテコールジアセテート30mmolおよび酢酸ナトリウム80mmを用いて窒素雰囲気中で、150℃で1時間、200℃で1時間、250℃で1時間と階段状に昇温しながら重合を行った。次に窒素ガスを流しながら250℃で2時間重合を続け、さらに減圧下に同じ温度

0.83μmであった。この補償板を用いて第1図に示す配置に従い、ねじれ角が230°、 $\Delta n \cdot d$ が0.87μm、1/200デューティー比のマルチプレックス駆動STN液晶セルの上面に積層し、さらにその上に偏光板を貼付けてセルを作製した。この際の上下偏光板の方向、上下電極基板のラビング方向、補償板の分子の配向方向は第2図に示す通りである。上下偏光板の偏光軸のなす角度は90°、下偏光板と下電極基板のラビング方向のなす角度は45°、上電極基板ラビング方向と補償板ラビング方向とのなす角度は90°、補償層の上偏光板と接する面の分子の配向方向と上偏光板の透過軸のなす角度は45°である。この液晶セルの表示はほぼ完全な白黒表示であり、色むらはほとんど見られなかった。

実施例2～8および実施例11および12

溶融重合法または酸クロライド法を用いて表1に示す性状を有するポリエステルを合成した。このポリマーを用いて表2に示した光学活性化化合物および組成比を用いて、表2の各基板上に補償

板を作製した。補償板を作製するときの熱処理条件を表3の条件で実施した。られた補償板のねじれ角、 $\Delta n \cdot d$ および $\Delta n \cdot d$ の変動幅の値は表3に示すようであった。これらの補償板を用いて、それぞれの光学パラメーターにあったSTN液晶セル上に積層し、補償板の色補償効果をみた。実施例のいずれの補償板も十分な補償効果を示し、色むらの無いほぼ完全な白黒表示が得られた。

実施例9

テレフタル酸ジクロライド35mmol、メチルヒドロキノン25mmol、カテコール25mmol、(S)-2-メチル-1,4-ブタジオール1.4mmolおよびピリジン35mlを300mlのオルソジクロロベンゼン中に溶解した溶液を、窒素気流下、70℃で3.0時間重合した。次に反応液を濾過したのちメタノールに投入してポリマーを沈澱させ、濾過後減圧乾燥して表1に示す性状を有するポリエステルを合成した。収量は9.0gであった。

この光学活性ポリエステルを用いて実施例1と同様にして補償板を作成し、補償性能を調べたと

ころ、むらのないほぼ完全な白黒表示が得られた。

実施例10

4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド25mmol、メチルヒドロキノン18mmol、カテコール18mmol、(S)-3-メチル-1,6-ヘキサジオール0.68mmolおよびピリジン30mlを250mlのオルソジクロロベンゼン中に溶解した溶液を、窒素気流下、70℃で3時間重合した。次に反応液を濾過したのちメタノールに投入してポリマーを沈澱させ、濾過後減圧乾燥して表1に示す性状を有するポリエステルを合成した。収量は8.2gであった。

この光学活性ポリエステルを用いて実施例1と同様にして補償板を作成した。実施例1と同様にして液晶セルにセットして性能を調べたところ、むらのないほぼ完全な白黒表示が得られた。

比較例1

テレフタル酸ジクロライド40mmol、ヒドロキノン20mmol、2-メチル-1,4-ブタジオール20mmol、ピリジン25mlを200mlのオ

ルソジクロロベンゼン中に溶解した溶液を、窒素気流下、70℃で3時間重合した。次に反応液を濾過したのちメタノールに投入してポリマーを沈澱させ、濾過後減圧乾燥して表1に示す性状を有するポリエステルを合成した。このポリエステルと実施例8で使用した光学活性ポリエステルの97:3で含む組成物を用いて20wt%のジメチルアセトアミド溶液を調製し、熱処理を200℃で10分行った以外は実施例1と同様にして補償板の作製およびそれを液晶セルに積層して補償効果の検討を行った。偏光顕微鏡観察の結果、ポリドメインのねじれネマチック配向が固定化されていた。この補償板の補償効果は非常に不完全であり、一部に白黒化された部分はあるものの色むらが激しく実用に耐えるものではなかった。

表 1

実施例	ポリマー組成(mol%)	対数粘度	ガラス転移点(℃)	相系列
1	TPA:MHQ:CT=50:23:27	0.18	100	1→N→g
2	TPA:MHQ:CT:1,6-HD=50:22:21:9	0.15	91	1→N→g
3	TPA:CHQ:CT=49:25:26	0.14	70	1→N→g
4	TPA:HQ:MCT=50:30:20	0.31	66	1→N→g
5	BPDA:HQ:CCT=49:34:17	0.15	82	1→N→g
6	TPA:t-BHQ:CT=50:24:26	0.11	103	1→N→g
7	TPA:PA:MHQ:HQ=24:24:25:27	0.18	70	1→N→g
8	TPA:SA:MHQ:HQ=38:24:25:13	0.11	109	1→N→g
9	TPA:MHQ:CT:MBD [*] =49:25:24:1.7	0.13	79	1→N [*] →g
10	BPDA:MHQ:CT:MHD [*] =50:23:25:1.5	0.08	90	1→N [*] →g
11	BPDA:t-BHQ:1,4-BD=49:26:25	0.22	63	1→N→g
12	FBPDA:FTPA:CHQ=20:31:49	0.30	95	1→N→g
比較例1	TPA:HQ:MBD=50:26:24	0.05	45*1)	1→N→K

TPA:テレフタル酸単位 BPDA:4,4'-ビフェニルジカルボン酸単位 PA:フタル酸単位 SA:サリチル酸単位 MHQ:メチルヒドロキノン単位 CHQ:クロロヒドロキノン単位 HQ:ヒドロキノン単位 t-BHQ:t-ブチルヒドロキノン単位 CT:カチコール単位 MCT:3-メチルカチコール単位 CCT:3-クロロカチコール単位 1,6-HD:1,6-ヘキサジオール単位 MBD:2-メチル-1,4-ブタンジオール単位 MBD^{*}:(S)-2-メチル-1,4-ブタンジオール単位 MHD^{*}:(S)-3-メチル-1,6-ヘキサジオール単位 1,4-BD:1,4-ブタンジオール単位 FBPDA:2,2'-ビストリフロロオロメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸単位 FTPA:トリフルオロメチルテレフタル酸

1:等方相 N:ネマチック相 N^{*}:ねじれネマチック相 g:ガラス相 K:結晶相

* 1) ガラス転移点でなく結晶化温度を示す

表 2

実施例	光学活性化合物の種類	組成比*1	基板
2	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{20} \left(\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{O} \right)_{31}$	93:7	ポリエーテルスルホンフィルム
3	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{20} \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_{30}$	85:15	ガラス板
4	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{50}$	98.5:1.5	ガラス板
5	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{49}$	98:2	ポリイミドフィルム
6	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	97:3	ポリエーテルスルホンフィルム
7	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	93:7	ガラス板
8	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_{24} \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_{24} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{52}$	97:3	ガラス板
9	+2 L	100:0	ガラス板
10	+2 L	100:0	ガラス板
11	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{30} \left(\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{O} \right)_{21}$	97:3	ガラス板
12	,,	97:4	ガラス板

- * 1) オルソ置換芳香族単位を含むポリエーテルと光学活性化合物の重量比
() 外の数字はモル組成比を表す。

表 3

実施例	熱処理条件 ($^{\circ}\text{C} \times \text{min}$)	$\Delta n \cdot d$ (μm)	ねじれ角 ($^{\circ}$)	Δnd の変化巾 ($\pm\%$)	色補償板効果
2	150 \times 30	0.84	230	0.5	⊙
3	250 \times 10	0.80	200	1.0	⊙
4	200 \times 30	0.84	230	1.0	⊙
5	200 \times 20	0.78	240	0.5	⊙
6	160 \times 10	0.70	180	1.5	⊙
7	180 \times 5	0.88	270	1.0	⊙
8	200 \times 2	0.84	235	1.0	⊙
9	200 \times 5	1.02	240	1.5	⊙
10	200 \times 5	0.90	240	1.0	⊙
11	120 \times 10	0.80	240	1.0	⊙
12	180 \times 5	0.81	245	1.0	⊙

- 9 … 下電極基板ラビング方向
 10 … 上電極基板ラビング方向
 11 … 補償板基板のラビング方向
 12 … 補償層の上偏光板と接する面の分子の配向方向
 13 … 液晶セル分子のねじれ角
 14 … 補償層の分子のねじれ角
 15 … 7と9のなす角度
 16 … 10と11のなす角度
 17 … 7と8のなす角度

特許出願人 日本石油株式会社
 同 株式会社 リ コ ー
 代理人 弁理士 齊 藤 武 彦
 同 弁理士 川 淵 良 治
 同 弁理士 水 野 昭 宣



(発明の効果)

本発明の補償板は色むらの極めて少ない品質の高い白黒表示が られるのみならず、1枚の透光性基板を用いるだけの簡単な構造であり、液晶ディスプレイ、特にSTN液晶ディスプレイの薄型化、軽量化に役立ち、きわめて工場的価値が大きい。

4. 図面の簡単な説明

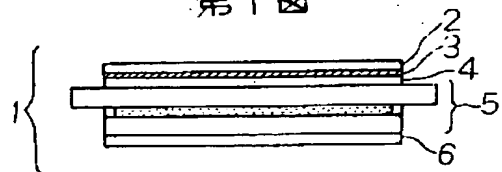
第1図は本発明の実施例で用いた液晶セルの断面図を示す。

第2図は本発明の実施例で用いた液晶セルを構成する材料の各軸の相互の関係を示す。

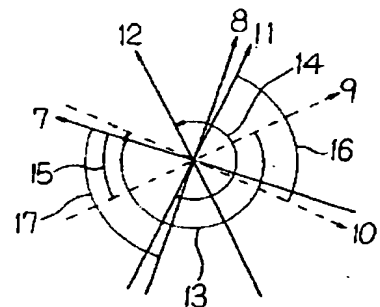
- 1 … 実施例1の補償板搭載液晶セル
 2 … 上偏光板
 3 … 高分子液晶層(補償層)
 4 … 基板ガラス
 5 … 液晶セル
 6 … 下偏光板
 7 … 下偏光板透過軸
 8 … 上偏光板透過軸

図面の添字(内容に変更なし)

第1図



第2図



第1頁の続き

②発 明 者 金 本 明 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
②発 明 者 飯 村 治 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

手 続 補 正 書

平成2年6月6日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第96468号

2. 発明の名称

液晶表示素子用補償板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (444) 日本石油株式会社 (外1名)

4. 代 理 人

107

住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号
赤坂大成ビル (電話582-7161)

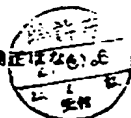
氏名 弁護士 (7175) 齊 藤 武 彦

5. 補正の対象

代理権を証明する書面、並びに願書に添付の手書き明細書
及び図面の謄写

6. 補正の内容

別紙のとおり、但し明細書及び図面の内容の補正はない。



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成7年(1995)3月17日

【公開番号】特開平3-294821

【公開日】平成3年(1991)12月26日

【年通号数】公開特許公報3-2949

【出願番号】特願平2-96468

【国際特許分類第6版】

G02F 1/133 500 7348-2K

手続補正書

平成6年7月27日

特許庁長官 高島 章 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第96468号

2. 発明の名称

液晶表示素子用補償板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (444) 日本石油株式会社

名称 株式会社 リコー

4. 代理人

107

住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号 赤坂大成ビル
(電話3582-7181)

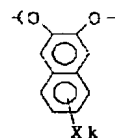
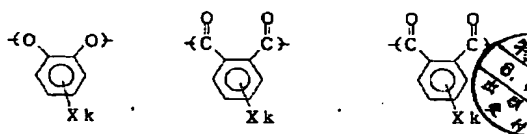
氏名 弁護士 (7175) 斎藤 武彦

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

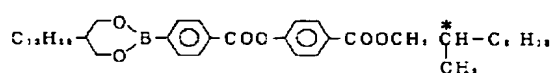
6. 補正の内容

(1) 明細書8頁8~9行の式を次のとおり補正する。



など

(2) 明細書24頁4行の式を次のとおり補正する。



(3) 明細書31頁7行の「主鎖中」を「側鎖中」と補正する。

(4) 明細書33頁3行の式を次のとおり補正する。



(5) 明細書36頁最下行の「二酸化硅素」を「酸化硅素」と補正する。